

Pennetreau P.
LC 2

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE
SERVICE
de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 976.009

N° 1.396.251

Classification internationale :

C 07 c

Procédé de préparation d'halogénures d'éthane fluorés. (Invention : Dario SIANESI, Giuseppe NELLI et Renzo FONTANELLI.)

Société dite : MONTECATINI, SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA, résidant en Italie.

Demandé le 27 mai 1964, à 14^h 41^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 8 mars 1965.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 16 de 1965.)

(Demande de brevet déposée en Italie le 4 juin 1963, sous le n° 11.691/63, au nom de la demanderesse.)

Bur. Ind. Eigendom

9 AUG. 1965

La préparation se rapporte à la préparation de dérivés d'éthane fluorés et elle a particulièrement pour objet un procédé de préparation de composés répondant à la formule générale $\text{CH}_3\text{-CHXF}$, dans laquelle X est un atome d'halogène, plus spécialement le chloro.1 fluoro.1 éthane et le difluoro.1.1 éthane. Ces composés sont des intermédiaires intéressants de la synthèse de divers composés contenant du fluor.

On connaît déjà la synthèse de ces composés, par exemple celle de $\text{CH}_3\text{-CHClF}$ et de $\text{CH}_3\text{-CHF}_2$ par réaction de chlorure de vinyle et d'acide fluorhydrique. Suivant un procédé antérieur, décrit dans le brevet allemand n° 859.887 du 18 décembre 1952, on effectue cette réaction, par exemple dans un autoclave sous pression, en chauffant un mélange liquide d'acide fluorhydrique et de chlorure de vinyle pendant quelques heures à 100 °C environ. Suivant un autre procédé, décrit dans le brevet aux Etats-Unis n° 2.495.407 du 24 janvier 1950, on peut effectuer cette réaction de manière analogue, toutefois à une température moindre, en présence de quantités importantes de chlorure d'étain comme catalyseur.

Ces procédés qui nécessitent une opération discontinue et l'utilisation d'un appareil coûteux capable de supporter à la fois la pression et l'action corrosive de l'acide fluorhydrique assurent effectivement la conversion du chlorure de vinyle en chloro.1 fluoro.1 éthane mais le rendement global n'est pas très élevé à cause de la formation d'une quantité excessive de sous-produits provenant de la polymérisation du chlorure de vinyle.

Suivant d'autres procédés, comme par exemple celui qui est décrit dans le brevet italien n° 631.594 du 10 janvier 1962, on fait réagir des mélanges d'acide fluorhydrique et de chlorure de vinyle en phase gazeuse à des températures élevées pouvant

atteindre 300 °C en présence de catalyseurs appropriés, pour obtenir le chloro.1 fluoro.1 éthane et le difluoro.1.1 éthane.

L'intérêt de ces procédés est toutefois limité par des facteurs divers. En fait les catalyseurs utilisés, généralement à base d'alumine imprégnée de sels de métaux lourds, comme le chrome, le cobalt, le zirconium, etc., sont rendus très rapidement inactifs, ce qui nécessite des opérations de régénération fréquentes. En outre, en raison du domaine de températures élevées qui est nécessaire, la réaction entre le chlorure de vinyle et l'acide fluorhydrique en phase gazeuse s'accompagne d'un nombre assez grand de réactions secondaires, souvent du type de la pyrolyse, ce qui donne lieu à la formation de carbone, d'hydrogène, d'éthylène, d'acétylène et autres produits secondaires indésirables.

On a toujours considéré que l'addition d'acide fluorhydrique à un halogénure de vinyle, de même que le remplacement par du fluor d'un atome d'halogène contenu dans un halogénure d'éthane fluoré, étaient des réactions que l'on ne pouvait effectuer qu'au prix de grandes difficultés. En fait, jusqu'ici, il n'a été possible de réaliser de telles réactions qu'ou bien en phase liquide, à des températures et à des pressions élevées même en présence de catalyseurs, ou bien en phase gazeuse, en opérant à haute température en présence de catalyseurs spécifiques.

La demanderesse a découvert qu'il est possible d'obtenir la réaction entre l'acide fluorhydrique et un halogénure de vinyle de façon continue et particulièrement simple en faisant réagir l'halogénure de vinyle sur de l'acide fluorhydrique liquide anhydre, à la pression atmosphérique et à une température voisine de la température ambiante ou inférieure.

On a trouvé en effet que si l'on introduit de fa-

con continue un halogénure de vinyle à l'état gazeux, à la pression atmosphérique, dans un milieu liquide formé essentiellement d'acide fluorhydrique anhydre, maintenu à température ambiante ou à une température inférieure, il se dégage de façon également continue de la phase liquide un courant gazeux qui contient, à côté d'halogénure de vinyle non converti et d'une certaine quantité d'acide fluorhydrique entraîné, une proportion appréciable du produit d'addition de l'halogénure de vinyle et de l'acide fluorhydrique.

Suivant une forme d'exécution préférée, on introduit de façon continue un halogénure de vinyle, plus spécialement du chlorure de vinyle, en phase gazeuse, à la pression atmosphérique, dans un récipient de réaction contenant de l'acide fluorhydrique anhydre liquide, maintenu à une température comprise entre -15°C et $+19^{\circ}\text{C}$, de préférence entre 0°C et 15°C . Du récipient de la réaction, dans lequel on assure par un dispositif simple un bon contact entre la phase gazeuse entrante et la phase liquide présente, un courant gazeux se dégage de manière continue, qui consiste essentiellement en chloro.1 fluoro.1 éthane et en chlorure de vinyle non converti et acide fluorhydrique entraîné.

On peut séparer facilement le chloro.1 fluoro.1 éthane dont le point d'ébullition est de $16,5^{\circ}\text{C}$ du chlorure de vinyle et de l'acide fluorhydrique par distillation. L'acide fluorhydrique peut d'ailleurs être éliminé facilement des gaz sortant du réacteur par lavage et absorption à l'eau, avec des solutions alcalines, etc.

On a trouvé également, et c'est là un aspect particulièrement important de l'invention, que, dans des conditions opératoires semblables, il est possible d'obtenir des vitesses de réaction plus grandes entre l'halogénure de vinyle et l'acide fluorhydrique liquide, et par conséquent des taux de conversion plus élevés en halogénure d'éthane fluoré, si l'on ajoute à l'acide fluorhydrique anhydre certaines substances organiques ou inorganiques, normalement de caractère acide, comme par exemple acide sulfurique, oléum, anhydride sulfurique, acide phosphorique, anhydride phosphorique, acide perchlorique, acide formique, acide acétique, acide trichloroacétique, acide trifluoroacétique, etc. De telles substances, qui se révèlent avoir une certaine activité catalytique dans la réaction entre acide fluorhydrique anhydre et halogénure de vinyle, peuvent être présentes en quantités allant de 0 à 50 % en poids de l'acide fluorhydrique, de préférence de 5 à 25 % en poids.

En plus de l'action favorable que ces substances exercent sur la réaction d'addition d'un halogénure de vinyle et de l'acide fluorhydrique, leur présence a pour résultat en général un abaissement sensible de la tension de vapeur de l'acide fluorhydrique, ce qui permet soit de diminuer la teneur en acide

fluorhydrique des gaz sortant du réacteur, soit de procéder à la réaction à des températures dépassant le point d'ébullition de ce dernier (19°C). Dans ces conditions, les températures de réaction préférées peuvent varier de -15°C à $+30^{\circ}\text{C}$.

Suivant le procédé objet de l'invention, on peut aussi ajouter à l'acide fluorhydrique liquide diverses substances inertes miscibles à celui-ci et ayant une température d'ébullition supérieure. Ces substances, bien que ne présentant pas d'activité particulière, peuvent abaisser notablement la tension de vapeur de l'acide fluorhydrique, en limitant ainsi la quantité entraînée par le courant gazeux sortant. Ces substances peuvent être choisies par exemple parmi les hydrocarbures aromatiques, les hydrocarbures halogénés, les esters, etc. Au contraire, il est préférable d'éviter la présence d'eau en proportion notable dans la zone de la réaction (par exemple en proportion dépassant 10 % en poids, rapportée à l'acide fluorhydrique) car la présence d'eau peut avoir pour conséquence un ralentissement de la réaction d'addition de l'acide fluorhydrique et de l'halogénure de vinyle.

On a observé également qu'en effectuant la réaction d'acide fluorhydrique avec un halogénure de vinyle autre que le fluorure dans les conditions indiquées, on peut obtenir une certaine quantité de produits consistant en difluoro.1.1 éthane. La formation de ce produit est particulièrement surprenante car, après ce qui a été écrit sur le sujet, il eût été bien difficile de prévoir que l'on pût remplacer par du fluor un autre atome d'halogène en opérant à température ambiante ou inférieure et cela même en l'absence de catalyseurs particuliers.

Dans le procédé suivant l'invention, on a constaté au contraire que la teneur en difluoro.1.1 éthane des gaz sortant du réacteur est particulièrement notable, si au cours de la réaction on assure un contact prolongé entre l'halogénure de vinyle et l'acide fluorhydrique, toutes autres conditions étant égales d'ailleurs.

En général, lorsqu'on utilise comme réactif le chlorure de vinyle, le courant des gaz sortant du réacteur qui contient de l'acide fluorhydrique liquide mêlé ou non de catalyseur ou de diluant, est constitué de chlorure de vinyle n'ayant pas réagi, de chloro.1 fluoro.1 éthane, de difluoro.1.1 éthane et d'acide fluorhydrique entraîné. On peut faire varier à volonté la composition de ce mélange entre des limites étendues par le choix des conditions opératoires. Elle dépend notamment du débit d'introduction du chlorure de vinyle pour un volume donné de la phase liquide acide, de la présence et de la concentration d'un catalyseur ou d'un diluant, de la température à laquelle on maintient la zone de réaction.

Que l'on opère en la présence ou en l'absence de catalyseur, on peut normalement adopter des

débils
lant de
de pha
tion p
prise e
logénu
et 100
acide.

En
le chlo
fonctio
tion de
dans le
éthane
produi
à 90 %
fluoro.
compr
il est
volume

Le f
breux
concer
drique
difluor
simplic
rement
nue du
génure
d'autre
gligéal

Le j
mis er
cution
nyle à
tion, c
consist
mélange
de dil
On ma
pératu
habitu
atteint
pendan

On
nyle q
ple. p
de la
tion. I
tant d
la zor
par si
des se
somme
par de
teur. c
tant l
peut p

débites d'introduction de l'halogénure de vinyle allant de 1 à 200 litres de gaz par heure, par litre de phase liquide acide. Dans les conditions de réaction préférées, en opérant à une température comprise entre -15°C et $+30^{\circ}\text{C}$, on introduit l'halogénure de vinyle à des débits compris entre 10 et 100 litres par heure, par litre de phase liquide acide.

En opérant dans ces conditions et en utilisant le chlorure de vinyle, une fois les conditions de fonctionnement constant atteintes et après élimination de l'acide fluorhydrique entraîné, on obtient dans les gaz sortants des teneurs en chloro.1 fluoro.1 éthane de 5 à 95 % en volume; habituellement ce produit est présent en quantités qui varient de 20 à 90 % en volume. Dans ces mêmes gaz, le difluoro.1.1 éthane peut être présent en proportion comprise entre 0 et 20 % en volume; normalement, il est présent en proportion de 0,1 à 10 % en volume.

Le procédé objet de l'invention présente de nombreux avantages sur les procédés connus jusqu'ici concernant la réaction d'addition d'acide fluorhydrique et d'halogénure de vinyle et la synthèse du difluoro.1.1 éthane. En effet, en plus d'une grande simplicité opératoire, on peut apprécier particulièrement le fait que, même après une réaction continue durant un temps prolongé, les pertes en halogénure de vinyle provenant de la polymérisation ou d'autres réactions secondaires sont pratiquement négligeables.

Le procédé suivant l'invention est de préférence mis en œuvre en continu. Dans une forme d'exécution préférée, on fait arriver l'halogénure de vinyle à l'état gazeux à la base du récipient de réaction, dans lequel on a introduit une phase liquide consistant en acide fluorhydrique anhydre ou en un mélange d'acide fluorhydrique et de catalyseur ou de diluant tels que ceux qui ont été mentionnés. On maintient le liquide dans le réacteur à la température de réaction choisie. Après un certain temps, habituellement assez court, les gaz effluents ont atteint une composition constante qui se maintient pendant une durée de temps assez prolongée.

On peut facilement séparer l'halogénure de vinyle qui n'est pas entré en réaction, cela par exemple, par distillation du produit ou des produits de la réaction, et le recycler vers la zone de réaction. L'acide fluorhydrique entraîné par les gaz sortant du réacteur peut être séparé et renvoyé vers la zone de réaction ou bien il peut être éliminé par simple lavage des gaz, soit à l'eau, soit avec des solutions alcalines. L'acide fluorhydrique consommé au cours de la réaction peut être compensé par de nouvelles quantités introduites dans le réacteur, cela par exemple de manière à maintenir constant le niveau du liquide. S'il en est besoin, on peut procéder à une addition continue ou périodi-

que d'agents catalytiques ou de diluants de l'acide fluorhydrique.

Pour élever le taux de conversion de l'halogénure de vinyle en produit d'addition de l'acide fluorhydrique et en difluoro.1.1 éthane, il est utile d'augmenter le temps de contact entre les réactifs, ce que l'on peut faire en montant des réacteurs en série et en faisant passer le courant gazeux successivement à travers ceux-ci. On peut maintenir les divers réacteurs à des températures différentes, et ils peuvent contenir de l'acide fluorhydrique avec des concentrations différentes en agent catalytique ou diluant, de telle sorte que le mélange gazeux ait la plus forte teneur dans le produit désiré et la plus faible teneur en acide fluorhydrique entraîné.

Quelques exemples qui ont un caractère purement illustratif et ne sont pas restrictifs seront donnés ci-après.

Exemple 1. — On utilise un réacteur consistant en un récipient en fer de forme cylindrique, d'un diamètre intérieur de 12 cm et d'une capacité de 2,5 litres, muni d'un couvercle à bride portant une tubulure d'introduction de gaz qui descend jusqu'à 1 cm du fond, un tube de sortie de gaz et une enveloppe de thermomètre.

On introduit dans ce récipient 1,5 kg d'acide fluorhydrique anhydre. On maintient le liquide à la température de 0°C en refroidissant extérieurement le réacteur à la glace, et l'on introduit de façon continue un courant gazeux de chlorure de vinyle sec, au débit de 30 l/h.

On lave les gaz sortants, à l'eau, puis avec une solution de potasse à 10 %. Après déshydratation par passage à travers une tour contenant du chlorure de calcium, on condense les gaz dans un récipient refroidi à -78°C au moyen d'un bain extérieur glace sèche-méthanol.

Au bout de trois heures, on analyse un échantillon des gaz effluents avant leur condensation, et l'on trouve une teneur de 38 % en volume de chloro.1 fluoro.1 éthane et de 2 % en volume de difluoro.1.1 éthane, le reste consistant uniquement en chlorure de vinyle non entré en réaction.

Après 8 heures de fonctionnement continu, la teneur en chloro.1 fluoro.1 éthane des gaz sortant du réacteur a été trouvée égale à 39 % en volume. Le difluoro éthane asymétrique est présent en proportion de 3 % en volume.

Au bout de 8 heures au total de fonctionnement, on a condensé à basse température et recueilli 630 g d'un produit ayant la composition molaire moyenne de 37,5 % de chloro.1 fluoro.1 éthane et 2,5 % de difluoro.1.1 éthane. Le reste consistait exclusivement en chlorure de vinyle.

Exemple 2. — Avec le même appareillage et en suivant le même mode opératoire qu'à l'exemple précédent, à l'exception toutefois qu'à l'acide fluorhydrique en quantité de 1,5 kg on ajoutait 0,20 kg

[1.396.251]

— 4 —

d'acide sulfurique à 98 % à la température de 0 °C, on constatait, une fois les conditions de fonctionnement normales atteintes et après séparation de l'acide fluorhydrique entraîné, que les gaz effluents contenaient 53 % en volume de chloro.1 fluoro.1 éthane et 1.5 % en volume de difluoro éthane asymétrique, le reste consistant essentiellement en chlorure de vinyle. Cette composition restait pratiquement inchangée après 15 heures de fonctionnement continu.

La quantité d'acide fluorhydrique entraîné par le courant des gaz sortant du réacteur était dans ces conditions réduite environ au tiers de ce qu'elle était dans l'exemple précédent.

Exemple 3. — Une expérience semblable à celle qui a été décrite dans l'exemple précédent a été faite, avec cette différence que l'on introduisait le chlorure de vinyle au débit de 50 ln/h au lieu de 30 ln/h.

Au bout d'une heure environ, les conditions de fonctionnement normales étaient atteintes, et l'on déterminait une teneur de 44 % en moles de chloro.1 fluoro.1 éthane dans les gaz effluents.

Exemple 4. — On a effectué une expérience semblable avec l'appareillage de l'exemple 1, en introduisant dans le réacteur 1,4 kg d'acide fluorhydrique anhydre et 0,40 kg d'acide sulfurique à 98 %, et en y faisant pénétrer le chlorure de vinyle au débit de 30 ln/h, la température étant maintenue à 18 °C.

Au bout d'une demi-heure, le chloro.1 fluoro.1 éthane est présent dans les gaz effluents en proportion de 63 % en volume. Le difluoro.1.1 éthane est présent en quantité correspondant à 1.5 % en volume.

Cette composition reste pratiquement inchangée après un temps de réaction prolongé jusqu'à 15 heures.

Exemple 5. — On utilise comme récipient de réaction un récipient en fer d'un diamètre intérieur de 13 cm et d'une capacité de 10 litres, à couvercle bridé muni d'un tube descendant jusqu'à 2 cm du fond pour l'introduction du chlorure de vinyle et de l'acide fluorhydrique et d'un tube de sortie de gaz, d'une enveloppe de thermomètre et d'une jauge intérieure de niveau du liquide.

Dans ce réacteur, on introduit 1 kg d'oléum contenant 25 % d'anhydride sulfurique libre, et 5,5 kg d'acide fluorhydrique anhydre. Tout en maintenant le mélange liquide acide à une température de 13-15 °C, on fait arriver dans le réacteur de façon continue du chlorure de vinyle anhydre au débit de 150 ln/h. On lave les gaz effluents d'abord à l'eau, puis avec une solution de potasse à 10 %, et on les recueille dans un réservoir à gaz.

Au bout d'une demi-heure, les gaz sortant du réacteur contiennent une proportion de 70 % en volume de chloro.1 fluoro.1 éthane, tandis que le difluoro.1.1 éthane n'est présent qu'au taux de 2.5 % en

volume, le reste consistant exclusivement en chlorure de vinyle.

Pendant tout ce temps on maintient le niveau du liquide constant par des additions périodiques d'acide fluorhydrique anhydre, après quoi on augmente le débit du chlorure de vinyle entrant jusqu'à 300 ln/h.

La composition moyenne des gaz provenant du réacteur se maintient après un très court laps de temps à 63 % en volume de chloro.1 fluoro.1 éthane et 2.3 % en volume de difluoro.1.1 éthane. Cette composition reste pratiquement inchangée pendant encore 48 heures de fonctionnement continu, au cours desquelles on maintient constant le niveau du mélange liquide dans le réacteur par des additions périodiques d'acide fluorhydrique anhydre.

RÉSUMÉ

L'invention a pour objet :

1° Un procédé de préparation de dérivés d'éthane halogénés répondant à la formule générale $\text{CH}_3\text{-CHX}\text{F}$, dans laquelle X est un atome d'halogène, par réaction d'halogénure de vinyle et d'acide fluorhydrique, qui consiste essentiellement à effectuer la réaction à la pression atmosphérique et à température ambiante ou légèrement inférieure, en introduisant l'halogénure de vinyle à l'état gazeux dans de l'acide fluorhydrique anhydre à l'état liquide, ce procédé pouvant en outre être remarquable par les points suivants :

a. On introduit de façon continue l'halogénure de vinyle à l'état gazeux et à la pression atmosphérique dans le milieu liquide constitué essentiellement d'acide fluorhydrique anhydre, à une température comprise entre - 15 °C et + 19 °C, de préférence entre 0 °C et 15 °C;

b. On introduit de façon continue l'halogénure de vinyle à l'état gazeux et à la pression atmosphérique dans le milieu liquide contenant 100-50 parties en poids d'acide fluorhydrique anhydre et 0-50 parties d'un catalyseur choisi parmi les acides organiques ou inorganiques, à une température comprise entre - 15 °C et + 30 °C;

c. On utilise comme catalyseur l'acide sulfurique ou l'oléum;

d. On introduit de façon continue l'halogénure de vinyle à l'état gazeux et à la pression atmosphérique dans le milieu liquide contenant 100 à 50 parties en poids d'acide fluorhydrique anhydre et 0 à 50 parties en poids d'un liquide inerte miscible avec celui-ci et choisi parmi les hydrocarbures aromatiques, les hydrocarbures aliphatiques halogénés et les esters;

e. On introduit l'halogénure de vinyle gazeux au débit de 1 à 200 ln/h par litre de mélange liquide acide, de préférence au débit de 10 à 100 ln/h;

f: 1
vinyle
2° 1

f. L'halogénure de vinyle est du chlorure de | éthane que l'on obtient par la mise en œuvre du
vinyle. | procédé suivant 1°.

2° Le chloro.1 fluoro.1 éthane et le difluoro.1.1

Société dite : MONTECATINI, SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA

Par procuration :

KRASA, MANTELET & C^{ie}